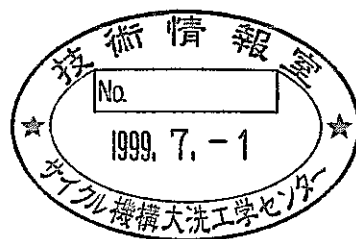


日本における環境要素間の
アクチノイド元素の移行挙動に関する研究
—有機物との相互作用を中心に—

(核燃料サイクル開発機構研究委託内容報告書)



1999年3月

京都大学原子炉実験所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

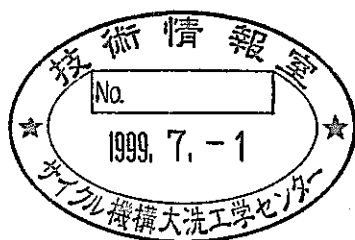
Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

日本における環境要素間の
アクチニド元素の移行挙動に関する研究
—有機物との相互作用を中心に—

(核燃料サイクル開発機構研究委託内容報告書)



1999年3月

京都大学原子炉実験所

日本における環境要素間のアクチニド元素の移行挙動に関する研究
—有機物との相互作用を中心に—

京都大学原子炉実験所
工藤章、藤川陽子*

ウラン、トリウム、プルトニウムとフミン酸の結合を調べるため、日本の様々な成層化した土壌から抽出精製したフミン酸中のこれら元素の濃度を測定した。これらのアクチニド元素のフミン酸との結合の程度は土壌により様々であった。長崎県の西山地区の土壌および鳥取県八束村の土壌において、Puが高い割合でフミン酸と結合していることが見いだされた。

本報告書は、京都大学原子炉実験所が核燃料サイクル開発機構の委託によって、実施した研究の成果である。

核燃料サイクル開発機構担当部課室：東海事業所、環境保全・研究開発センター 処分研究部
処分バリア性能研究グループ 小田治恵

* 京都大学原子炉実験所

Distribution of Actinide Elements among Various Environmental Samples
- Effect of Organic Matter-

Akira Kudo, Yoko Fujikawa
Research Reactor Institute, Kyoto University
Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka, 590-0494, Japan

To investigate the association of uranium, thorium and plutonium with humic acid, we analyzed their contents in the humic acids (HA) extracted from the soil samples collected from various horizontally developed soils in Japan. Nishiyama, Nagasaki, Japan. The association of the actinide elements with HA varied considerably among the soils. High association of Pu with HA was found in soils from Nishiyama, Nagasaki and Yatuka, Tottori.

目次

1.	序章	1
2.	実験方法	2
3.	結果とその検討	16
4.	おわりに	28
	参考文献	29

1. 序章

1-1. はじめに

プルトニウム・ウラン・トリウム等のアクチノイド元素と、天然に存在する有機物、特にフミン酸・フルボ酸との結合については、多数の研究が行われてきた(例 Ramsay, 1988; Choppin, 1992 参照)。これらの研究の多くは、実験室環境下でフミン酸・フルボ酸とアクチノイド元素の相互作用を観察し、しかしながら、著者らの知る限りでは、実際の自然環境中において、フミン酸・フルボ酸と Pu 等のアクチノイド元素が相互作用している割合を検討した研究は比較的少ない(Alberts et al., 1989, Livens et al., 1987, Livens and Sigleton, 1990, Honeyman, 1999, Fujikawa et al., 1999a)。

著者らは、今まで自然界における土壌有機物と重金属元素の相互作用について、もっぱらフィールドにおいて採取した土壌から、フミン酸等の有機物画分を抽出精製し、その中に含まれる微量の重金属を測定することにより、検討してきた (Fujikawa et al., 1999c)。今回、特にウラン、トリウム、プルトニウム等、アクチノイド系列の元素に着目して調査・検討したので報告する。

1-2. 本研究の目的と概要

岡山県上斎原村の天王地区、鳥取県八束村の旭川上流域において、5-10cm 厚さの層位別に採取した表層土壌等について土壌中ウラン・トリウム・プルトニウム等の土壌有機物等との結合状況を調査した。同地域を選択した背景としては、(1)岡山県上斎原村は、ウラン鉱山を擁しており、全般に土壌中ウラン濃度が高く、今まで著者らが調査したことがない特性があると期待されること、(2)鳥取県八束村の旭川上流域においては、比較的高いレベルの放射性フォールアウトが見いだされており、環境中プルトニウムの動態調査上、好都合なこと、がある。本研究では、これらの各地域における土壌中ウラン・プルトニウム等の土壌有機物との結合状況を、京都大学原子炉実験所構内、茨城県那珂郡、長崎市西山地区、琵琶湖における結果と互いに比較した。そのため、土壌試料からフミン酸を抽出精製し、その中の主要重金属および Pu-239+240 濃度を測定した。また、河底堆積物と河底の岩生藻類の Pu-239+240 濃度の対比も実施した。

また、本研究では、アクチノイド元素のみならず、Fe および Cu の土壌有機物との結合状況も調査し、アクチノイド元素の結果と比較検討した。ここで、Fe を選択したのは、この元素が、フミン酸を抽出精製した後に有機物中に含まれる主要な無機成分であるためであり、Cu を選択したのは、この元素が、自然界に存在する非放射性的の重金属物質の中でも、フミン酸との結合する割合が高いためである (Fujikawa et al., 1999c)。これらの非放射性的元素の土壌-有機物間の分配状況をアクチノイド元素である Th, U, Pu の分配と対比することにより、実環境中でのアクチノイド元素の挙動の特徴を、より鮮明にとらえることができるものと考えられる。

2. 実験方法

2-1 概略

岡山県上斎原村の天王地区、鳥取県八束村の旭川上流域において、5-10cm 厚さの層位別に採取した表層土壌等について土壌中ウラン・トリウム・プルトニウム等のアクチノイド元素と土壌有機物等との結合状況を調査し、その結果を京都大学原子炉実験所構内、茨城県那珂郡、長崎市西山地区、琵琶湖における結果と比較した。そのため、土壌試料からフミン酸を抽出精製し、土壌およびフミン酸中の主要重金属および Pu-239+240 濃度を測定した。また、河底堆積物と河底の岩生藻類の Pu-239+240 濃度の対比も実施した。

各試料の分析項目・方法は以下の通り。

(1) Fe, Cu, Th, U 濃度 (全量分解後、誘導結合プラズマ質量分析装置[Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, 以下 ICP-MS と略称]にて測定)

(2) Pu-239+240 濃度 (Pu を化学分離後、アルファ線スペクトロメトリーにて測定)

なお、Pu 分析を実施したのは、天王・吉井川の河底土、天王・吉井川の岩生藻類、旭川の土壌、旭川の一部地点のフミン酸、西山土および西山土のフミン酸である。その他、天王土および天王土のフミン酸については、現在、分析・検討中である。

2-2 土壌・堆積物等試料採取

この実験に用いた土壌を表 2-1 に示し、各土壌の層位別採取深さを表 2-2、表 2-3 にそれぞれ示す。今回調査した土壌および比較対照用に用いた土壌の採取地点を、図 2-1 に示す。土壌断面図等・採取地の状況を図 2-2 (天王)、図 2-3 (天王河底土)、図 2-4 (旭川上流については、11 地点で土壌を採取したので、その採取位置の配置図と写真)、図 2-5 (soil-kur), 図 2-6 (soil-b), 図 2-7 (soil-d), 図 2-8 (西山土 A, B) に示す。さらに、天王河底土を採取する際、岩生藻類をあわせて採取し、Pu 分析に供したので、この岩生藻類の顕微鏡写真を図 2-9 に示す。

表 2-1. 本実験で用いた土壌

土壌呼称名	採取場所	土壌の分類
天王	岡山県上斎原村	黒ボク土
天王河底土	岡山県上斎原村吉井川	堆積物
旭川上流	鳥取県八束村	黒ボク土
soil-kur	京都大学原子炉実験所構内	赤黄色土
soil-b	茨城県那珂郡	褐色森林土
soil-d(1995)	茨城県那珂郡	黒ボク土
西山土 A, B	長崎市西山地区	黄褐色森林土
琵琶湖堆積物	滋賀県 (琵琶湖大橋直下)	堆積物

表 2-2 : 各土壌の層位別採取状況

土壌呼称名 天王	採取深 さ:cm(グラフ のプロット 点)	土壌呼称名 soil-b	採取深 さ:cm(グラフ のプロット 点)	土壌呼称名 soil-d	採取深 さ:cm(グラフ のプロット点)	土壌呼称名 soil-kur	採取深 さ:cm(グラフ のプロット点)
天王-1	0-4 (2)	b-1	0-3(1.5)	d-1	0-5(2.5)	kur-1	0-3(1.5)
天王-2	4-15 (9.5)	b-2	3-6(4.5)	d-2	5-10(7.5)	kur-2	3-5(4.0)
天王-3	15-35 (25)	b-3	6-10(8.0)	d-3	10- 20(15.0)	kur-3	5-10(7.5)
天王-4	35-55 (45)	b-4	10- 15(12.5)	d-4	20- 35(27.5)	kur-4	10- 15(12.5)
天王-5	55-75 (65)	b-5	15- 18(16.5)	d-5	35- 50(42.5)	kur-5	15- 20(17.5)
天王-6	75-90 (82.5)	b-6	18- 28(23.0)	d-6	50- 70(60.0)	kur-6	20- 30(25.0)
		b-7	28- 37(32.5)	d-7	70- 100(85.0)	kur-7	30- 40(35.0)
		b-8	37- 46(41.5)			kur-8	40- 50(45.0)
		b-9	46- 60(53.0)			kur-9	50- 60(55.0)
		b-10	60- 75(67.5)			kur-10	60- 70(65.0)
		b-11	75- 90(82.5)			kur-11	70- 80(75.0)
						kur-12	80- 90(85.0)

表 2-3 : 各土壌の層位別採取状況 (旭川上流および西山土)

土壌呼称名 旭川	採取地点・採取深 さ	土壌呼称名 旭川	採取地点・採取深 さ	土壌呼称名 西山	採取地点・採 取深さ
旭川 1A	Station 1 0-4 cm	旭川 8A	Station 8 0-4 cm	西山 A-1	Station A 0-4 cm
旭川 1B	Station 1 4-15 cm	旭川 8B	Station 8 4-15 cm	西山 A-2	Station A 4-15 cm
旭川 2A	Station 2 0-4 cm	旭川 9A	Station 9 0-4 cm	西山 B-1	Station B 0-4 cm
旭川 2B	Station 2 4-15 cm	旭川 9B	Station 9 4-15 cm	西山 B-2	Station B 4-15 cm
旭川 3A	Station 3 0-4 cm	旭川 10A	Station 10 0-4 cm		
旭川 3B	Station 3 4-15 cm	旭川 10B	Station 10 4-15 cm		
旭川 4A	Station 4 0-4 cm	旭川 11A	Station 11 0-4 cm		
旭川 4B	Station 4 4-15 cm	旭川 11B	Station 11 4-15 cm		
旭川 5A	Station 5 0-4 cm	旭川 A	Station 0-4 cm		
旭川 5B	Station 5 4-15 cm	旭川 B	Station 4-15 cm		
旭川 6A	Station 6 0-4 cm				
旭川 6B	Station 6 4-15 cm				
旭川 7A	Station 7 0-4 cm				
旭川 7B	Station 7 4-15 cm				

以下、今回の実験および比較対照に用いた土壌の採取方法を示す。

表 2-2 に示した土壌については、土壌表面の新しい落葉等を、A 層（溶脱層）を乱さないように取り除いた後、約 1-2m 深さまで土壌を掘って土壌断面を露出させ、10-20cm 間隔で各層 3-5kg ずつ採取した。

表 2-3 に示した土壌については、土壌表面の新しい落葉等を、A 層を乱さないように取り除いた後、スコップ等で約 30cm 程度、掘り下げて土壌断面を露出させ、0-4 cm、4-15 cm の深さから、各層 3-5kg ずつ採取した。

土壌の pH と Eh（酸化還元電位）は、土：超純水=1:2.5（容積比）の割合で懸濁させて測定した。

表 2-1 に掲げた天王河底土（吉井川）については、スコップで吉井川の河底をさらえて、乾重にして 25.2kg の堆積物を採取した。これを、バケツ中で、超純水に懸濁させ、細粒成分をうかせて、乾重にして 210 g を分取した。

なお、天王河底土の採取地点において、河底の石に付着した岩生藻類を採取した。河底の石を拾い、歯ブラシ・包丁等で石の表面をこそげて、ビニール袋に落とし入れた。

表 2-1 に掲げた琵琶湖堆積物については、船上よりコア型の底泥採取器を投げ入れて採取した。

土壌の性状等について示す。

天王土：黒ボク土に分類される。典型的な火山灰土である。天王の土壌は、約 50cm 厚さの A 層を有し、有機炭素は、5-9% 含まれている。この土壌の採取地点は、緩やかな斜面で付近に田畑が認められ、植生は人工林（杉）と竹林である。母材は、火山灰と斜面を匍行した土砂の混合物と見られる。この土壌の pH は、4.15-5.5 と深さ方向に関して変化する。

天王河底土：採取場所は、吉井川源流に相当し、大小の岩が川底に多く、川幅は 3 m 程度の溪流。粗粒の堆積物が多く、細粒成分は大部分、下流に流されてしまうと見られた。滝つぼの手前でできるだけ細粒分の多い堆積物を選んで採取した。川岸は低木とカヤ等が密集し、近づきにくい。細粒分は茶色で、軽い。バルク堆積物の PH は 3.5 であった。

旭川上流土：黒ボク土に分類されるが、褐色森林土に移行しつつある形跡も見られた。土壌母材は、火山灰と見られるが、今回の採取では、土壌深層まで採取しなかったため、確認できていない。現地は、水ナラ等の混交林の下に熊ザサが生え、近くを旭川の源流が流れる。採取地は、私有地であり、通過交通は少ないと見られる。

大部分の土壌はごく緩い傾斜の斜面で採取した。Station 5, 6, 7, 8, 9 は幅 70cm 程度の溝内に位置し、斜面上部から押しながされてくる落葉等が堆積して厚い Ah 層を形成している。Station 7 はその中でも、粘土が多く混じり、Station 9 は、砂であった。Station 12 と 15 だけは、山を上がった中程の急斜面であった。PH は、4.0 から 4.9 であった。

Soil-b：褐色森林土に分類される。これは、冷帯気候地域における落葉性の広葉樹林の下で形成される典型的な土壌である。Soil-b は、およそ 15cm 厚さの暗褐色の溶脱層（以下 A 層と略称）を有し、有機炭素は、2-8% 含まれている。そして、茶色い集積層（以下 B 層と略

称)が約 50cm 厚さで存在する。モンモリロナイト(粘土鉱物)が、土壌深層に認められた。土壌は、茨城県那珂郡の森林公園で採取された。その場所は、日本の石油化学及び鋼工業の産業地域の一つである、日立から西へ 30km の地点である。この試料採取地点は、ナラと松で覆われた、比較的乾燥した森林の中ほどで、丘の中腹に位置する。母材は、数千年前のテフラと土砂の混合物である。この土の pH は 4.7-5.4、Eh は 350-430mV、密度は 2.2-2.5g/cm³ と深さ方向に関して変化する。

Soil-d: 黒ボク土に分類される。日本の中央や関東で見られる典型的なもので、薄い層から成り立っている。黒色の A 層は、草木の根などから供給される有機物を濃縮し、集積層は、アロフェン質である。Soil-c, d は、有機炭素量が 4-8%の 70cm 以上の A 層を持っている。この土は、茨城県の那珂郡で採取された。この土の母材は、数千年前のテフラの堆積から成っている。この採取地点は、比較的湿潤・平らで、杉で覆われている。この土の pH は、4.6-5.6、Eh は 320-350mV、密度は 1.6-1.7g/cm₃ と各々深さに関して変化する。

Soil-kur: 赤黄色土に分類される。これは、南西日本において見受けられる典型的な洪積土である。この土は、少量の有機物(有機炭素が 1-2%)を含む。この土は、100 万年前の、今より暖かい、湿潤な気候の下で形成された土壌の名残りと考えられる。この土は、大阪府の熊取町にある京都大学原子炉実験所で採取された。この土の母材は、約 100 万年前の大阪層群由来の古い堆積物から成っている。Soil-kur は、有機炭素量が 2%の薄い A 層を有している。そして、黄色がかかったオレンジ色の B 層を有している。この土の採取地点は、くずで覆われた、小山のような牧草地の中腹にある。この土の pH は、5.0-6.2、Eh は 240-400mV、密度は 2.2-2.6g/cm³ と深さに関して変化する。

西山土: 黄褐色森林土に分類される。同地区は、長崎原爆投下時、大量の放射性フォールアウトが降下し、今でも日本の他地域より高いレベルの放射性プルトニウムを有している。試料採取地は、山の緩斜面で、檜林下、下生えは少ない。尾根より少し下がった 2 地点で土壌を採取した。

琵琶湖堆積物: 琵琶湖大橋直下で、採取した湖底堆積物。色は灰色、イオウ臭があり、シルト質粘土である。

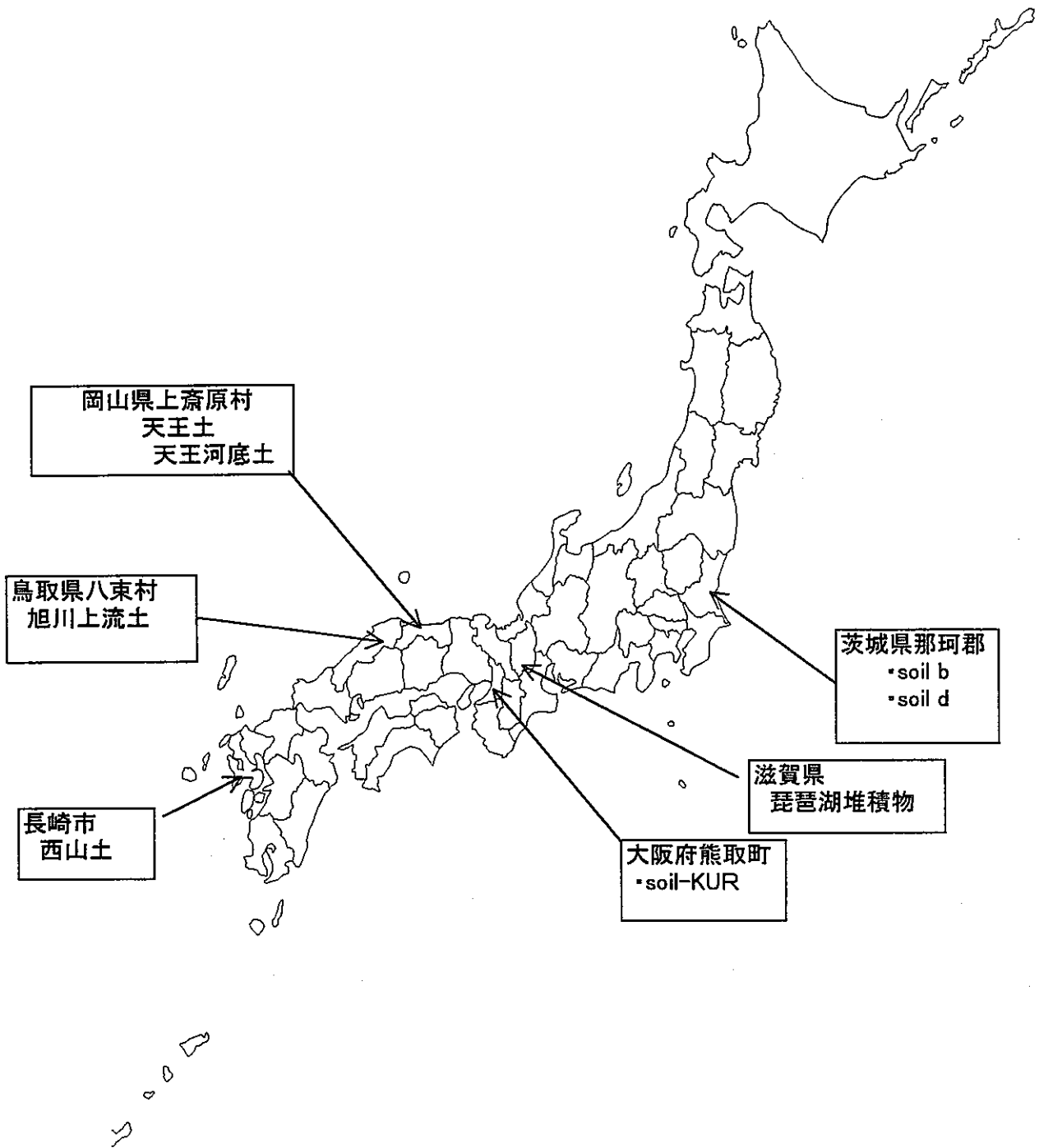


图 2-1 試料採取地点



図 2 - 2 天王土の土壤断面図 (岡山県上齊原村)

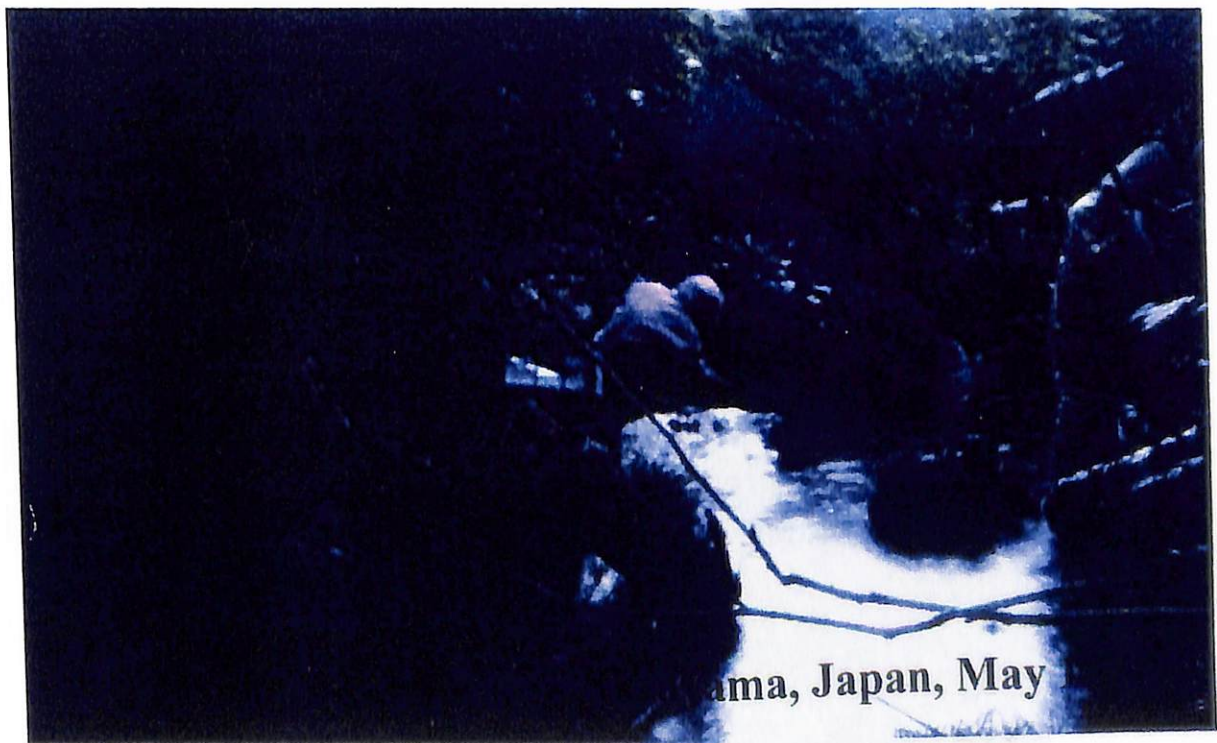


図 2 - 3 天王河底土の採取風景

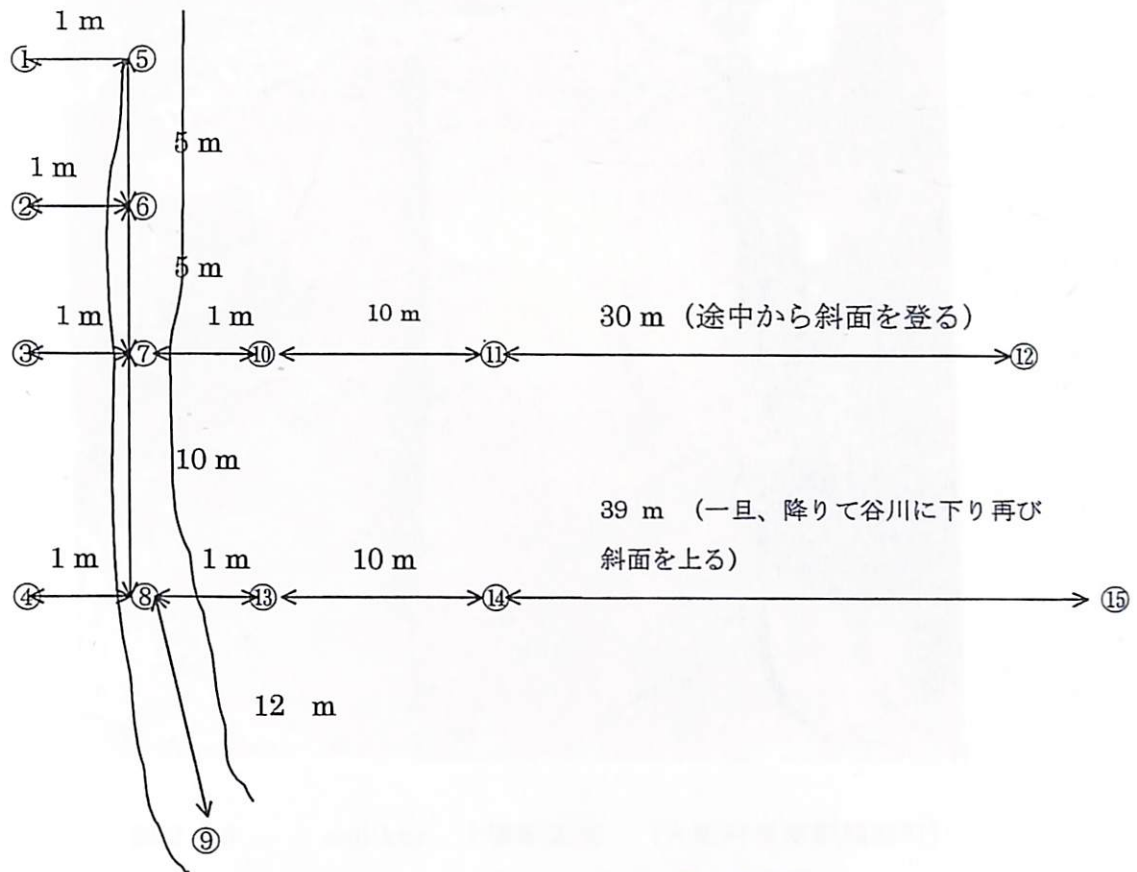


図 2 - 4a 旭川上流土の採取位置の配置図



図 2 - 4b 旭川上流土の採取位置の写真 (鳥取県八束村)



图 2-5 soil-kur 土壤断面图 (大阪府泉南郡熊取町)



图 2-6 soil-b 土壤断面图 (茨城県那珂郡)

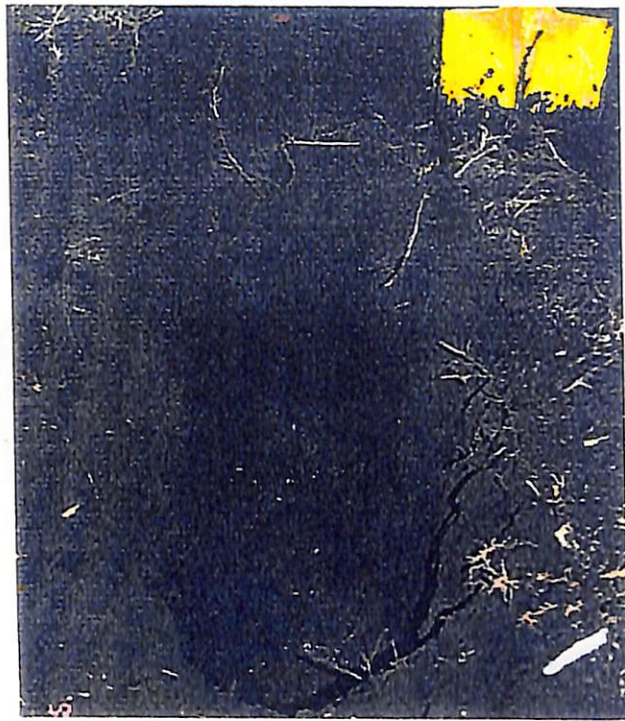


図 2 - 7 soil-d 土壤断面図 (茨城県那珂郡)



図 2 - 8 西山土 A, B の採取地点 (長崎市西山地区)

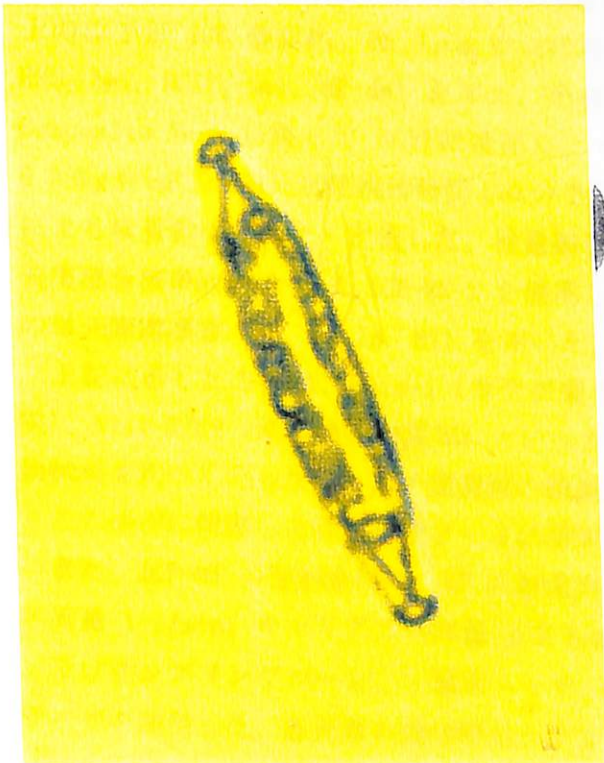
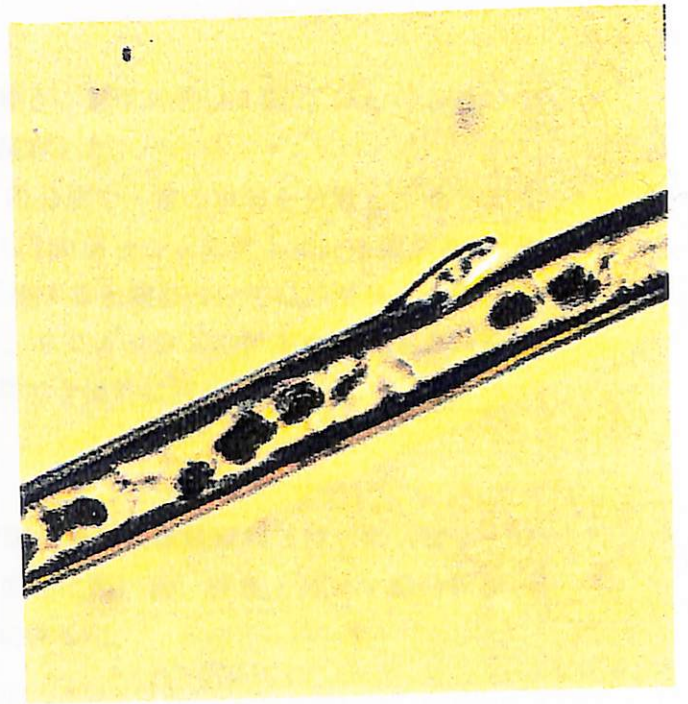
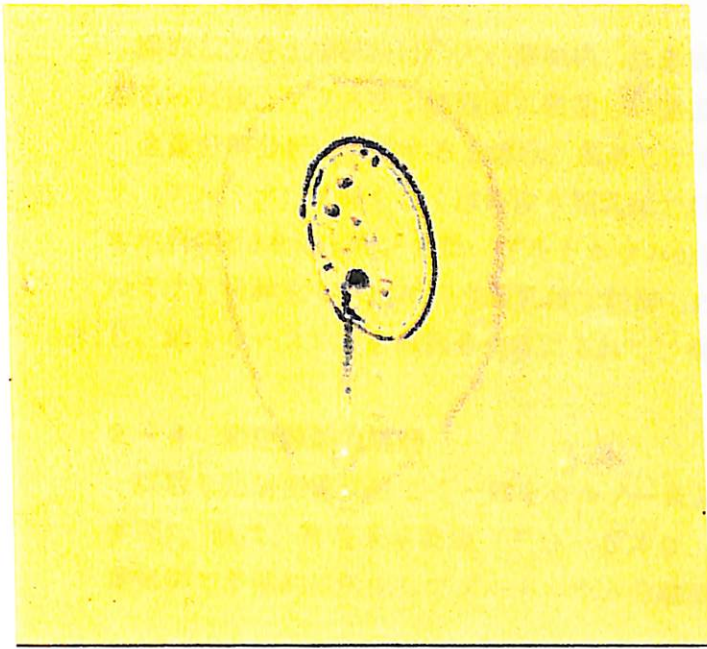


図 2 - 9 天王河底土採取地の岩生藻類の顕微鏡写真

2-3 土壤試料前処理

採取した各土壤試料は、太い植物根、れき等を除き、プラスチック製の2mmのふるいでふるった後、プラスチック容器に密閉し、室温で保存した。

全量分解分析に供試する土壤は、風乾した後、四分法で一定の試料を分取し、セラミック（アルミナ）乳鉢もしくはめものう製乳鉢で粉碎し150メッシュのテトロン糸製ふるい（日本科学社）を通した。また、プルトニウム分析に供する土壤については、セラミック（アルミナ）乳鉢もしくはめものう製乳鉢で粉碎した後、60メッシュのテトロン製ふるいを通し、約10-20gを磁製のつぼに入れて、電気炉で予備的に灰化した。

2-4 岩生藻類前処理

採取した岩生藻類はごく一部をカルノー氏液で固定後、顕微鏡観察に付した（図2-9参照）。他は、真空凍結乾燥（FD-540、東京理化製）後、秤量・ガンマ線分析後、電気炉で予備的に灰化してプルトニウム分離測定に供した。

2-5 土壤の全量分解分析法

土壤約0.1gに、清浄度クラス100（米国連邦規格で1ft³（約28ℓ）当たり、径0.5μm以上の粒子が100個以内、径5μm以上の粒子が存在しない状態）のクリーンフード内でHNO₃-3ml、HClO₄-1ml、HF-4mlを加え、それらをテフロン製密閉圧力分解容器（Advanced Composite Vessel:略してACV）に密閉し、マイクロ波分解装置（MDS-2000）を用いて、約6.33kg f/cm²（90PSI）、加圧維持時間110分で全量分解後、ホウ酸でふっ酸をマスクし、ICP-MSによる検量線法で測定・定量した。検量線作成の為に標準液には、Spex Chemical社製多元素混合標準液ICP-MS-1、ICP-MS-2を使用し、内部標準補正のためにSpex Chemical社製の単元素標準液（Sc, Y, In, Bi）を用いた。

上記に示した方法は、Pacs-1（カナダ国立科学研究所）、Mess-2（カナダ国立科学研究所）、Nist-2709（米国標準物質局）といった重金属濃度の検定値のついた標準土壤・堆積物試料を用いて行った数々の予備実験の結果、高い回収率を得ている方法である。

この操作に使用した試薬を表2-4に示す。

また、ICP-MSの運転条件は、RF入射電力1300kw、プラズマガス流量15l/min、補助ガス流量1l/min、キャリアガス流量1.3l/min、試料導入系にはニッケル製スキマーコーン及びサンプリングコーン、3重管トーチ、石英製スプレイチャンバー、バビントンネブライザを使用した。各元素の積分時間を表2-5に示す。

表 2-4: 試薬

試薬名	製造元
HNO ₃ 68%	多摩化学工業株式会社 AA-100(清浄度クラス 100*1 対応)
HClO ₄ 70%	多摩化学工業株式会社 AA-100(清浄度クラス 100 対応)
HF 38%	多摩化学工業株式会社 AA-100(清浄度クラス 100 対応)
H ₂ SO ₄ 98%	多摩化学工業株式会社 AA-100(清浄度クラス 100 対応)
HCl 20%	多摩化学工業株式会社 AA-100(清浄度クラス 100 対応)
H ₃ BO ₃ >99.5%	Fluka
Single -element Internal Standard Sc(10ppm)	Spex Chemical
Single -element Internal Standard Y(10ppm)	
Single -element Internal Standard In(10ppm)	
Single -element Internal Standard Bi(10ppm)	
ICP-MS-1(10 μg/ml)	Spex Chemical
ICP-MS-2(10 μg/ml)	Spex Chemical

表 2-5. 土壌試料全量分解分析時の積分時間(単位: s)

	Fe-57	Cu	Th-232	U-238	スキャン回数
土壌全量分解	0.3	0.9	0.3	6	100 (回)

2-6. 土壌試料からのフミン酸抽出法

表層土壌中の有機物(フミン酸:Humic Acid=腐植酸)を測定・定量するためにアルカリ抽出法を採用した。抽出に先立ち、土壌中有機炭素量を求めるために、CEM 社製マイクロ波加熱式オープン(MAS-7000)で供試土壌の強熱減量を測定した。この強熱減量より求められる有機炭素量より、一定の試料量を割り出す。その試料に 0.5% NaOH(沸騰水浴・減圧により、O₂、CO₂をできるだけ追い出したもの:240ml)を窒素雰囲気にしたグローブ BOX 内で注入して、沸騰水浴で 30 分程振とうする。これを冷却し、遠心分離 (7000rpm,30 分,4°C)後、吸引ろ過する。その後、HCl によるフミン酸とフルボ酸(土壌有機物の一つ)の分離、HCl、HF による酸洗い、真空凍結乾燥等の操作でフミン酸の精製を行う。

フミン酸抽出に供した土壌について、強熱減量により求められた有機炭素量と土壌 1g 当たりに抽出されたフミン酸量を表 2-6 に示す。

表 2-6: 土壌中有機炭素量

試料名	mg-C/風乾土-g	土壌 1g あたり抽出 フミン酸量 mg
天王 0-4cm	96.0	67
天王 4-15cm	93.3	36
旭川 2A	66	24
旭川 2B	46	18
旭川 4A	66	24
旭川 4B	54	26
旭川 6A	87	43
旭川 6B	81	35
旭川 8A	111	41
旭川 8B	81	32
旭川 11A	118	30
旭川 11B	86	30
b-1(1995)	68.4	9
b-2(1995)	41.3	5
b-3(1995)	29.0	3
d-1(1995)	128.7	6
d-2(1995)	101.5	25
d-3(1995)	88.5	18
Kur-1	16	9
Kur-3	13	3
西山 A-1	152	28
西山 A-2	52	7
西山 B-1	101	19
西山 B-2	50	9
琵琶湖堆積物	27	13

土壌に含まれる有機炭素量は、土壌試料を風乾・強熱(375℃で 16 時間、土壌を電気炉を用いて乾燥)することによって、土壌中の強熱減量値を算定し、これを日本の土壌についての経験式((1)式:東京大学農学部農芸化学教室、1978)に代入して算定している。

$$Y=0.458X-0.4 \text{-----} (1)$$

ここで、Y: 土壌中の全有機炭素量(mg)

X: 強熱減量による土壌試料の変化量(mg)

フミン酸抽出に供試する土壌は、風乾した後、四分法で一定の試料(土壌中有機炭素量によって各々異なる)を分取し、アルミナ乳鉢で粉碎し 60 メッシュのテフロン糸製ふるいを通したものを使用している。

次項にアルカリ抽出法の操作順序を示す。

a) 0.5% NaOH 240ml を 800mg-C 相当の有機炭素を含む土壌に用いる。800mg-C 相当の土壌量は、表 2-6 より算出した。

b) 作業開始前に、恒温振とう槽の温度を 90℃にする。また、グローブボックス内を窒素雰

囲気にしておく(嫌気性にする事によって、遠沈管中の土壤に熱い 0.5% NaOH を加える際の有機物の酸化を防ぐため)。

- c) 遠沈管に土壤を秤量して、蓋も含めて上記のグローブボックス内にセットする。
- d) 0.5% NaOH を上記の沸騰水浴で 30 分程加熱して、 O_2 、 CO_2 をできるだけ追い出す。その後、吸引ろ過鐘を利用して、0.5% NaOH を減圧し、再度 O_2 を追い出す。
- e) 直ちに、0.5% NaOH をグローブボックス内に持っていき、240ml ずつ、土壤の入った遠沈管に分注する。
- f) 遠沈管の蓋を締めてから、これを上記の恒温振とう槽でゆるやかに振とうしながら 30 分程加熱する。
- g) 遠沈管を引き上げて冷却し、7000rpm、 $4^{\circ}C$ で 30 分遠沈する。
- h) 上澄みを取り、別の遠沈管に移し、再度 7000rpm、 $4^{\circ}C$ で 30 分遠沈する。
- i) これを、孔径 $0.45\mu m$ の親水性テフロンろ紙で吸引ろ過する。
- j) ろ液に HCl を加えて(約 5ml)、pH を 1 にし、7000rpm、 $4^{\circ}C$ で 30 分遠沈する。遠沈後の上澄みをフルボ酸、沈殿部をフミン酸とする。
- k) 沈殿部のフミン酸を再度 0.5% NaOH 50ml で溶解し、遠沈する。上澄みをフルボ酸、沈殿部をフミン酸とする。
- l) フミン酸は、HCl-4ml、HF-3.32ml を約 250ml とした液をフミン酸の約 10 倍量加えて酸洗いする。
- m) フミン酸を真空凍結乾燥する。

2-7. フミン酸の全量分解分析

アルカリ抽出法によって得られたフミン酸 40mg に、 HNO_3 -3ml、超純水-5ml をテフロン製密閉圧力分解装置(ACV)内で加えて全量分解した。分解後の試料を更に HNO_3 、超純水で希釈したものを ICP-MS で測定・定量した。

2-8. 土壤・フミン酸・岩生藻類中 Pu-239+240 分析

予備灰化(2-2節)した試料に、収率トレーサを添加して 8 規定の硝酸で分解し、Pu をイオン交換分離後、電着して、アルファ線スペクトロメトリーで測定した。

3. 結果とその検討

3-1. 土壌中のウラン・トリウム鉛直方向分布と土壌有機物の相関

成層化した土壌とは、岩石・火山灰・堆積物等の母材が、その土地に固有な風土条件下で、長期にわたる無機元素の移動と集積、高等植物の群落発生に伴う表層への有機物の蓄積と分解を通じ、特有な元素分布を有する土壌断面を形成したものである。土壌の有機物は、しばしば無機元素と結合して、これらの元素を土壌層内に保持する役目をする一方で、無機元素をより移動性の高い化学形に変換して、無機元素の移行を促進する場合もある。著者らは、土壌—地下水系において移動性の高いフォールアウト Pu の画分は、有機物との相互作用により発生した可能性があることを報告している(Fujikawa et al., 1999a)。

成層化した土壌断面の元素の分布は、自然の環境条件下における長期の物質移行を推定する上で、優れたナチュラル・アナログである。ここでは、成層化したいくつかの土壌(天王土、soil-b, soil-d, soil-kur)について、U, Th, Fe, Cu 濃度(ppm)および有機炭素(%)の鉛直方向分布を図 3-1(天王土)、図 3-2(soil-b)、図 3-3(soil-d)、図 3-4(soil-kur)に示す。3-4節以降で、この元素濃度分布と特に土壌有機物の関連を論じる。

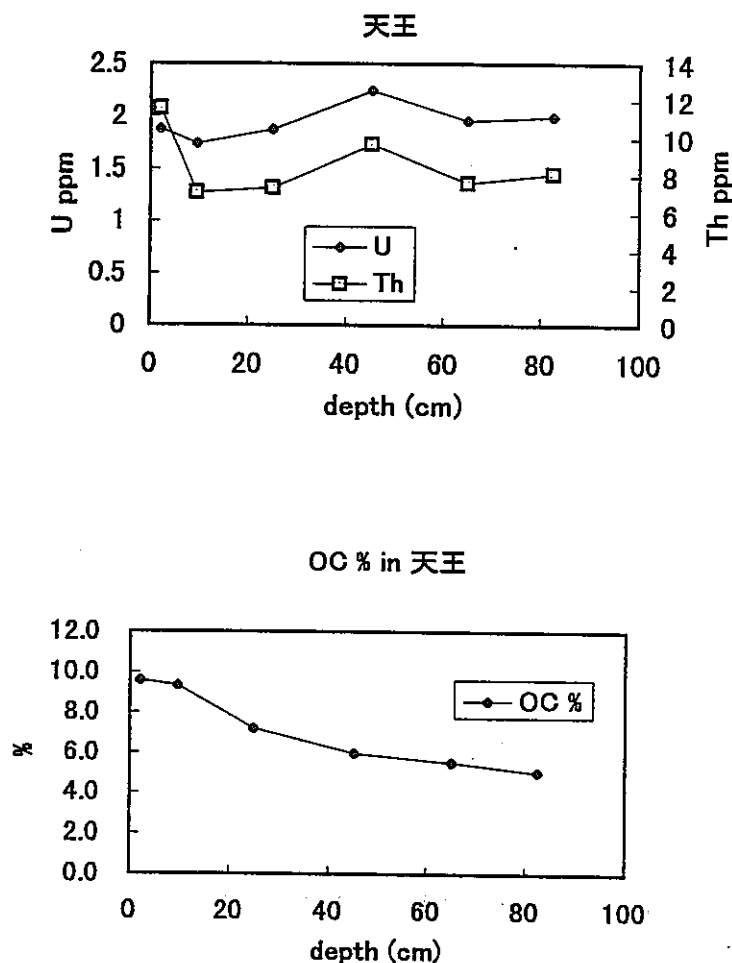


図 3-1 天王土に U, Th, OC(有機炭素)の深さ方向分布

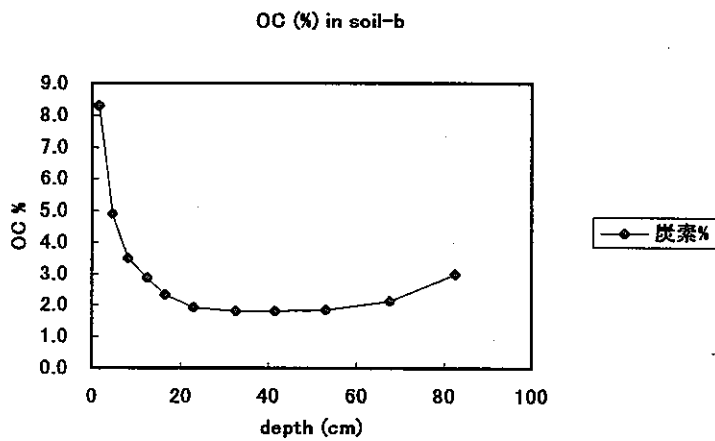
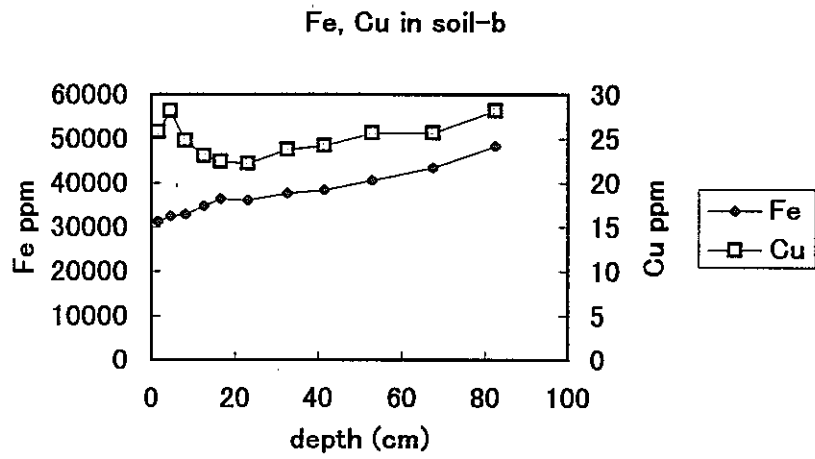
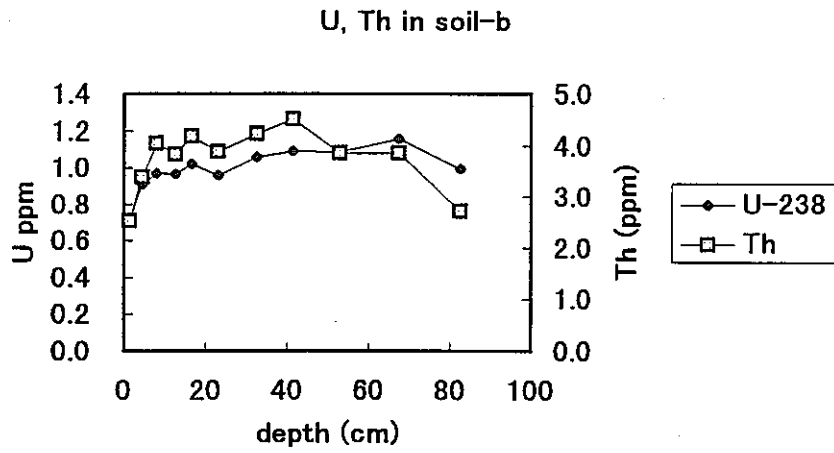


図3-2 soil-bにおけるU, Th, Fe, Cu, OC(有機炭素)の深さ方向分布

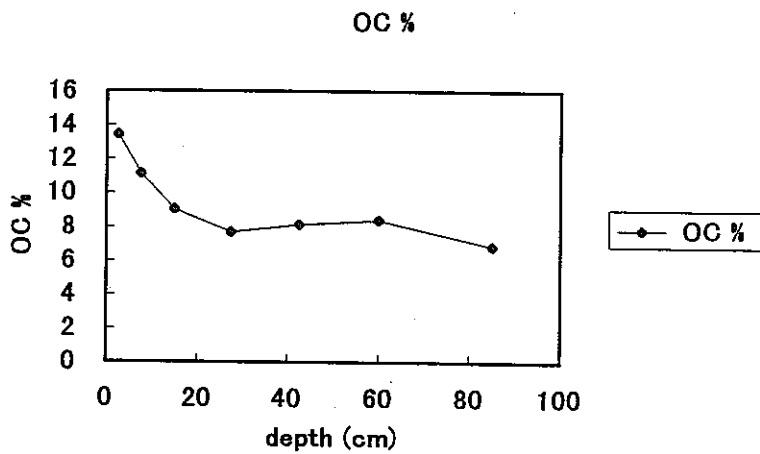
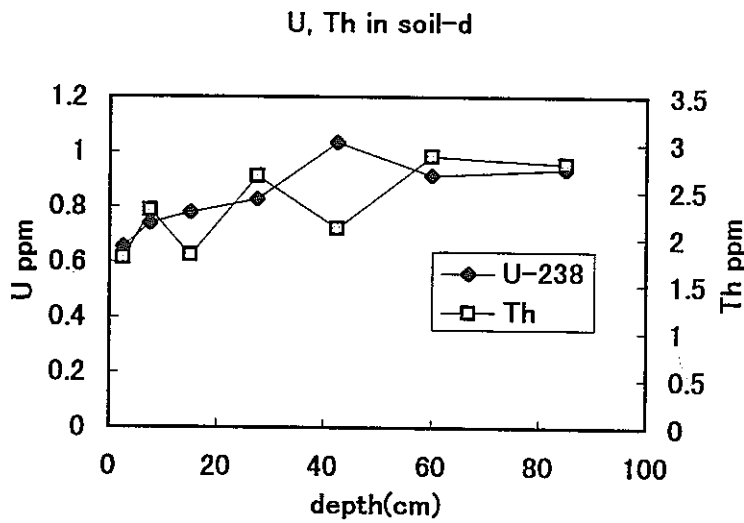
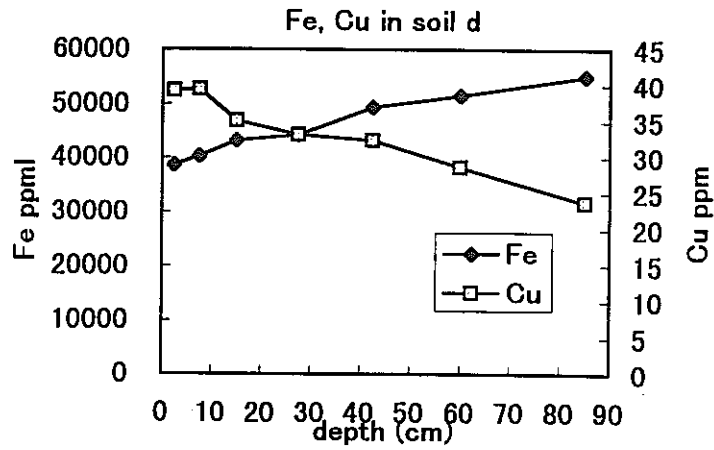


図3-3 soil-dにおけるU, Th, Fe, Cu OC(有機炭素)の深さ方向分布

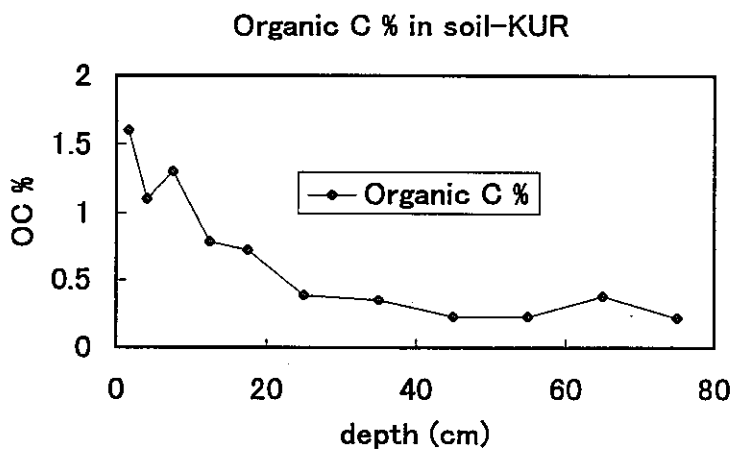
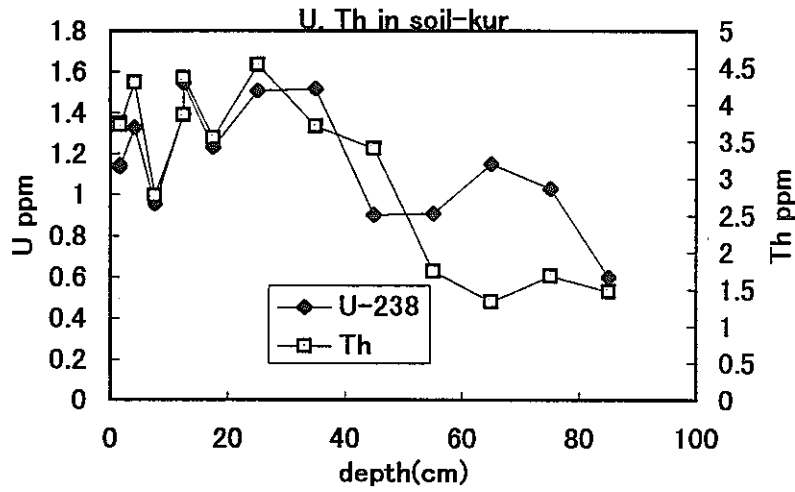
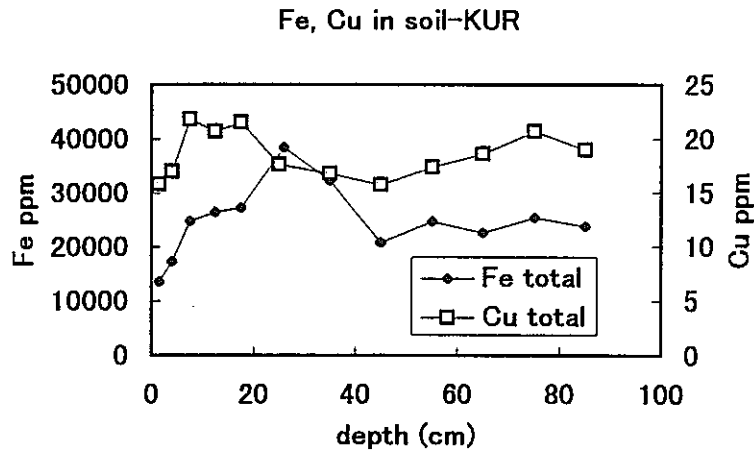


図3-4 soil-kurにおけるU, Th, Fe, Cu OC(有機炭素)の深さ方向分布

3-2 旭川土壌における放射性Pu（フォールアウト）の分布

鳥取県八束村の旭川上流域（図2-4a）における放射性Puの分布状況を図3-5に示す。

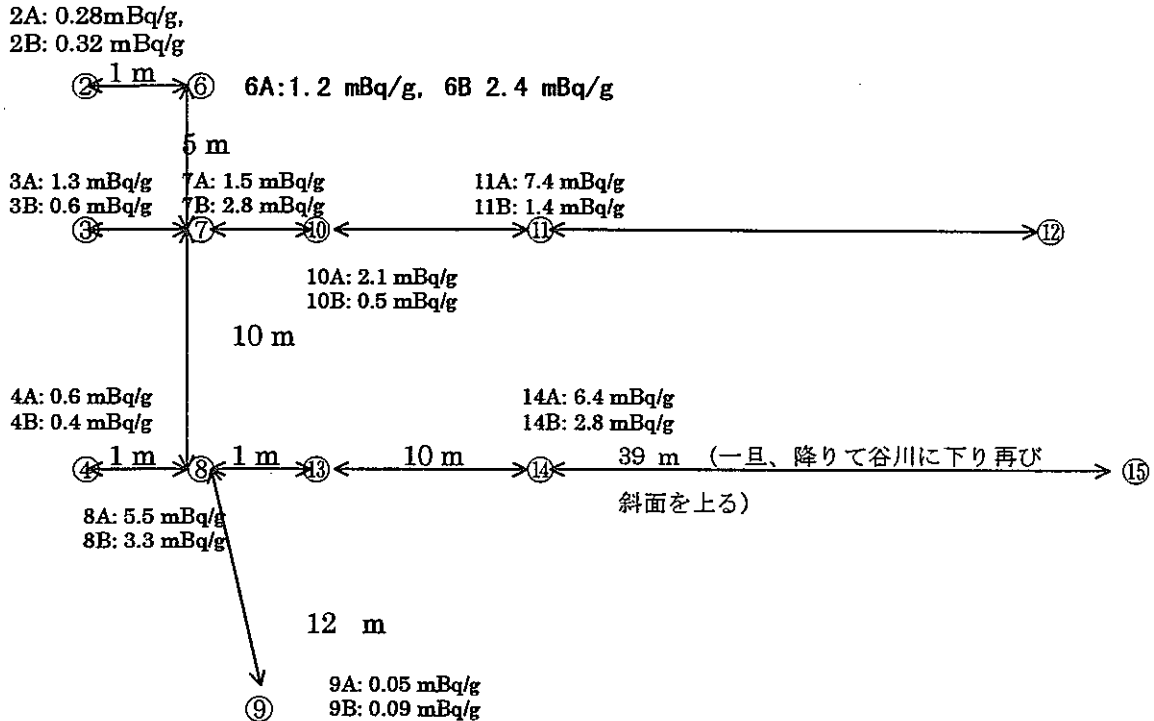


図3-5 旭川土（鳥取県八束村上流域）における放射性プルトニウムの分布

3-3 土壌中のフミン酸-金属の結合

2-6節に述べた方法により、土壌より抽出したフミン酸中の微量の不純物を2-7節、2-8節の方法で、ICP-MS, アルファ線スペクトロメトリーにより、定量した。この結果と、土壌中のU, Th, Pu等の濃度(2-5節の方法による)より、フミン酸と錯体形成している土壌中重金属の割合(%)を、以下の式で算出した。ここで、Rをある重金属元素・放射能が土壌中でフミン酸と錯体形成している割合(%), H(g)は、土壌M(g)から抽出されたフミン酸の質量、Y (unit/kg-soil)は土壌中の当該金属元素濃度、X(unit/kg-soil)はフミン酸中の当該金属元素濃度、である。

$$R=100XH/(YM) \quad (3-1)$$

この値を、調査した土壌につき、表3-1から表3-7に示す。また、表中には、各金属・放射能元素の土壌中の濃度と当該土壌より抽出したフミン酸濃度の比(X/Y)も示してある。

表3-1 天王土におけるフミン酸-金属結合

土壌名称	Th			U			Fe			Cu			Pu		
	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比
	ppm	(R)		ppm	(R)		ppm	(R)		ppm	(R)		mBq/g	(R)	
天王-1	11.2	6.5	0.97	4.1	14.6	2.2	8575	-	-	41	-	-	-	-	-
天王-2	7.1	3.6	1	3	6.2	1.7	3183	-	-	35	-	-	-	-	-

‘-’印の元素については、現在、測定・検討中

表3-2 旭川上流土壌におけるフミン酸-金属結合

土壌名称	Th			U			Fe			Cu			Pu		
	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比
	ppm	(R)		ppm	(R)		ppm	(R)		ppm	(R)		mBq/g	(R)	
旭川2A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.59	4.9	2.1
旭川2B	4.8	5.8	3.2	7.3	7.7	4.2	1646	0.09	0.05	144	8.4	4.6	0.47	2.7	1.5
旭川4A	4.5	3.3	1.4	3.2	4	1.7	3550	0.25	0.1	76	5.2	2.2	4.8	19.9	8.3
旭川4B	11.9	12.2	4.6	5.4	8.8	3.3	8133	0.65	0.25	49	4	1.5	0.073	0.5	0.19
旭川6A	2.2	3	0.7	2	5.6	1.3	1263	0.18	0.042	35	4.8	1.1	-	-	-
旭川6B	5.6	6.5	1.9	4	9.4	2.7	3015	0.4	0.1	69	8.4	2.4	0.4	0.6	0.15
旭川8A	10.1	24.9	6	1.5	4.7	1.1	2705	0.42	0.1	45	5.8	1.4	-	-	-
旭川8B	5.1	6.2	1.9	2.9	6.1	1.9	1593	0.17	0.05	56	6	1.9	-	-	-
旭川11A	4.5	5.4	1.8	2.6	6.1	2	2856	0.34	0.11	61	6.3	2.1	-	-	-
旭川11B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

‘-’印の元素については、現在、測定・検討中

表3-3 soil-kurにおけるフミン酸-金属結合

土壌名称	Th			U			Fe			Cu		
	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比
	ppm			ppm			ppm			ppm		
kur-1	5	0.6	0.7	4.5	2.3	2.6	1781	0.11	0.13	67	3.7	4.2
kur-3	7.3	0.3	1	9.7	1.7	5.1	2244	0.03	0.09	90	1.4	4.1

表3-4 soil-bにおけるフミン酸-金属結合

土壌名称	Th			U			Fe			Cu		
	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比
	ppm			ppm			ppm			ppm		
soil b-1	0.15	0.05	0.06	0.09	0.09	0.11	212	0.01	0.01	8.9	0.3	0.4
soil b-2	0.62	0.09	0.16	0.17	0.08	0.18	330	0	0.01	13	0.22	0.46
soil b-3	0.74	0.05	0.18	0.29	0.09	0.31	362	0	0.01	16	0.19	0.64

表3-5 soil-dにおけるフミン酸-金属結合

土壌名称	Th			U			Fe			Cu		
	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比
d-1	0.57	0.18	0.32	0.11	0.07	0.14	126	0	0	25	0.4	0.7
d-2	1.1	1.2	0.47	0.24	0.65	0.26	173	0.01	0	36	2.2	0.91
d-3	1.1	1.1	0.63	0.3	0.62	0.35	118	0	0	41	2.1	1.17

表3-6 西山土A, Bにおけるフミン酸-金属結合

土壌名称	Th			U			Fe			Cu			Pu		
	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度 mBq/g	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比
西山A-1	-	-	-	0.6	1.2	0.4	3367	0.27	0.1	55.2	3.3	1.2	31	9.5	3.4
西山A-2	-	-	-	2	0.9	1.3	8606	0.13	0.19	60.6	1.1	1.5	73.8	3.5	5
西山B-1	-	-	-	0.84	1	0.6	5447	0.25	0.14	50.2	2.5	1.4	96	8.9	4.8
西山B-2	-	-	-	0.81	0.5	0.5	5133	0.1	0.12	49	1.2	1.2	103	4.4	4.8

‘-’印の元素については、現在、測定・検討中

表3-7 琵琶湖堆積物におけるフミン酸-金属結合

土壌名称	Th			U			Fe			Cu		
	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比	フミン酸 中濃度 ppm	フミン酸 錯体 % (R)	フミン酸 /土壤中 濃度比
琵琶湖堆積物	9	1.6	1.2	5.8	2.8	2.1	1810	0.06	0.05	510	10.9	8.3

3-4 天王河底土（細粒成分）・岩生藻類中の Pu 濃度分布

天王河底土・岩生藻類中の Pu 濃度を表 3-8 に示す。なお、ここでいう天王河底土（細粒成分）とは乾重にして 25.2kg の堆積物を、バケツ中で、超純水に懸濁させ、細粒成分をうかせて、乾重にして 210 g を分取したものである。

表 3-8 天王河底土・岩生藻類中の Pu 濃度

天王河底土（細粒成分）	天王河底土（バルク）	岩生藻類中濃度
97.5 mBq/g 乾重	>1.0mBq/g 乾重	0.58 mBq/g 乾重

3-5 考察

(1) 土壌断面における U, Th, Fe, Cu の分布から予測される長期の移動集積過程

各種の土壌断面における Th, U 濃度の鉛直方向分布について検討した。その結果、図 3-1 から天王の土壌は、最表層の 0-4 cm 付近で、が高く、その後は、約 50 cm 深さ付近で、若干高くなっているものの、比較的深さ方向の変化が少なかった。Soil-b(図 3-2), d(図 3-3), KUR(図 3-4)では、表層において Th, U 濃度が高くなる傾向は認められなかった。一方、Cu については、いずれの土壌においても（ただし天王土における銅の分布は未測定）、土壌表層で濃度が高い傾向が見られる。なお、この表層の Cu 蓄積は、鉛等においてよく観察されるケミカル・フォールアウトに起因する蓄積ではないと考えられる(Fujikawa et al., 1999b)。Fe については、土壌深部で、濃度が高くなる傾向が見られる。

このように土壌表層部での蓄積が認められる元素（Cu および天王土における U）は、また、フミン酸との結合割合が高い元素でもある。特に、Cu については、過去の研究の多くも、有機物との結合度合いが強いことを示している（例えば Ross, 1994 の総説を参照）。すなわち、表 3-1, 表 3-3, 表 3-4, 表 3-5 の天王土、soil-kur、soil-b、soil-d の対比から、天王土における Th, U のフミン酸との結合割合は soil-d, soil-KUR, soil-b と比較して飛び抜けて高く、また Cu は soil-KUR, soil-d において数%以上ある。一方、Fe はどの土壌においても、特に高いフミン酸との結合割合を示さなかった。すなわち、表 3-1, 表 3-3, 表 3-4, 表 3-5 から、フミン酸—金属錯体の土壌中全金属量に占める割合（%）は、以下のような傾向を示している。

- a. Th については 1. 天王土 (4-7%), 2. soil-d (0.2-1%), 3. soil-KUR (0.3-0.6%), 4. soil-b(0.1%)の順で高い、
- b. U については、1. 天王土 (6-15%), 2. soil-KUR (2%), 3. soil-d (0.1-0.7%), 4. soil-b(0.1%)の順で高い、
- c. Fe については、1. soil-KUR (0.03-0.1%), 2. Soil-b, d (>0.01%), {天王については測定中}の順で高い、
- d. Cu については、1. soil-KUR (1.4-3.7%), 2. soil-d (0.4-2%), 3. soil-b (0.2-0.3%) {天王については、測定中}の順で高い、

であった。なお、土壌 1 g あたり抽出されたフミン酸の量は、表 2-6 から、1.天王、2. Soil-d、3. Soil-KUR と soil-b (ほぼ同じ)、の順で高い。

このようなフミン酸との結合割合との対比から、有機物・フミン酸の量の多い天王土壌表層において、U, Th 濃度が高いのは、土壌フミン酸等の有機物と結合した画分が、風化に抵抗して残留富化した結果の可能性がある。天王土のような黒ボク土は、比較的生成してから時間が短いことが多いと言われるが、今後、時間の経過により風化が進展すると共に、表層での U, Th 濃度の蓄積傾向がより著しくなることも考えられる。

上記の結果は、フミン酸との結合割合が 数%以上のオーダーである元素は、少なくとも土壌生成過程の時間オーダー (100-1000 年程度) の範囲では、土壌中においてよく保持され、有機物の多い土壌層位 (土壌表層部) における濃度ピークという形で、土壌断面において特徴ある長期の集積 (移動) 傾向を示す可能性を示唆している。

(2) 土壌フミン酸と土壌中 U, Th, Fe, Cu の結合状況

天王土の種類は、soil-d 同様、黒ボク土に分類されるが、soil-d に比べて、フミン酸中のウラン・トリウム濃度は大きく異なり、同じ黒ボク土のフミン酸とはいえ、その特性が採取地により異なることをうかがわせる。すなわち、図 3-1、表 3-1 より、天王では、フミン酸にウランが 3-4ppm、トリウムが 7-11ppm 含まれ、土壌全体では、ウランは 1.7-1.8ppm、トリウムは 7-11ppm 含まれる。天王土から抽出されるフミン酸の量は表 2-6 から明らかなように、旭川土と並んで大きく、このため、天王土での U, Th のフミン酸との結合割合も高い(U: 6-15 %, Th: 4-7%)。

旭川土 (表 3-2) は、天王土、soil-d と同様、黒ボク土 (ただし、褐色森林土への移行過程にある形跡も認められる) と考えられ、フミン酸と結合したウラン・トリウム画分の割合が高い点は、天王と比較的類似した性質のフミン酸を含むと考えられる。Cu のフミン酸との結合割合も 4-8%と高い部類に属する。旭川土においては、フミン酸中にウラン:3-7 ppm、トリウム: 2-12ppm の濃度で含まれ、土壌中においてはウラン:1.3-1.9 ppm, トリウム: 1.5-3.0 ppm 含まれる。フミン酸との結合割合はトリウムで 3-25%, ウランで 4-9 %, Fe で 0.1-0.4%, 4-8%と土壌の採取地点で変動するものの、soil-b, soil-d, soil-kur 等と比べると高い割合であることでは、一貫した傾向である。

Soil-kur は、赤黄色土であって、これ以外の土壌と比べれば古く、洪積世の遺物と考えられる。有機物の分解も進んでいてフミン酸の抽出量も少ない (表 2-6) が、フミン酸と結合したウランの画分は約 2%、Cu で 1-4%と、調査した土壌の中では比較的高い部類に属する。表 3-3 と図 3-4 より、この土壌では、フミン酸中にウランが 4.5-10ppm、トリウムが 5-7ppm と高い濃度で含まれる。土壌全体では、ウランは 1-1.3ppm、トリウムは 1.5-1.8ppm 含まれる。

Soil-b は U, Th, Fe, Cu のどの元素とも、他の土壌に比べて、結合割合が低く、特に U, Th は 0.1%未満と著しく低い (図 3-2、表 3-4)。soil-b においては、フミン酸中にウラ

ン:0.1-0.3ppm、トリウム:0.15-0.75ppm の濃度で含まれ(表 3-4、図 3-2)、深さが増すにつれて、ウラン・トリウム濃度が増加する傾向にある。土壤全体のウラン・トリウム濃度は、ウラン:0.9-1.0ppm、トリウム:3-4ppm であり、天王、旭川等より低いとはいえ、半分程度である。この土壤のフミン酸は、他のフミン酸と比べ、重金属元素等と結合しにくい性質があると考えられる。

soil-d では、フミン酸中にウランが 0.4-1.4ppm、トリウムが 0.25-1.1ppm、土壤全体としては、ウランは 0.65-0.8ppm、トリウムは 0.6-0.8ppm 含まれている(図 3-3、表 3-5)。フミン酸中に含まれるウラン・トリウム濃度も、深さが増すにつれて増加する傾向を示している。この土壤においては、soil-b ほどではないにせよ、フミン酸と結合した U, Th の割合は高くはなく、0.5-1%程度である(表 3-5)。土壤から抽出されるフミン酸量は旭川の土壤等と同程度である(表 2-6)ので、フミン酸とウラン・トリウム等の親和性がそれほど高くないためと考えられる。

西山土における U, Th, Fe, Cu のフミン酸との結合画分の割合は、soil-kur のそれとほぼ同程度である(表 3-6)。同地域は、長崎原爆投下時に、火災に見舞われており、その際、土壤に含まれていた腐植物質も一部、失われた可能性がある。その後、檜林が再生したが、この地点の土壤フミン酸は比較的生成してからの年代が浅い(50年未満)ものが混入していると考えられ、土壤中の無機元素との反応において平衡状態に到達しているかどうか、定かではない。

琵琶湖堆積物における U, Th, Fe, Cu のフミン酸との結合画分の割合は、Cu についてやや割合が高い他は、soil-kur や西山土と同程度、旭川土壤には及ばない。しかしながら、堆積物中の U, Th 濃度は 10-13ppm 程度といずれも、今回調査した土壤の中でも、高いほうである。

以上のように、フミン酸と土壤中 U, Th, Fe, Cu 等の無機元素の相互作用は、土壤学的には同じ黒ボク土の分類に属する旭川および天王土壤と soil-d の間でも大きく異なる等、土壤あるいはフミン酸自体の性質に依存して複雑に変動している様相が明らかになった。フミン酸と重金属・放射性同位元素との結合特性を把握するためには、今後更なる調査を要することはいうまでもなく、同じ地点においても、調査を繰り返すことが必要であろう。さらに、様々な土壤から抽出したフミン酸へのウラン・トリウム等の収着実験からも、問題解決の手がかりが得られると考えられるが、これは今後の課題である。

(3) 土壤フミン酸と土壤中 Pu の結合状況および旭川における Pu の分布

表 3-6 に示した西山土における Pu の土壤フミン酸との結合の状況は、土壤中全 Pu の 4-10%が、フミン酸と結合した形態であるという結果となっている。この西山土のフミン酸は、先にも述べた通り、調査した土壤フミン酸の中でもとりわけて重金属との結合が顕著な方ではなく、一般に有機物との親和性が高いと言われる Cu についても、フミン酸との結合画分は 1-3%程度である。このように Pu と西山土壤の有機物との親和性が高いの

は、西山フミン酸の性質というよりも、むしろ西山土壌中の Pu の化学的特性に負うところが大きいと考えられる。

一方、旭川土壌において、Pu がフミン酸と結合している割合であるが、約 0.5% から 20% まで、場所により変動している。高い割合をとっているのは、旭川 2A, 2B, 4A で、この地点は図 2-4a で示した溝を上がったところであり、土壌中の Pu-239+240 の濃度自体は、0.3-0.6mBq/g 前後でこの旭川上流のサンプリング地点の中では低いほうである（図 3-5）。一方、Pu がフミン酸と結合している割合が低いのは旭川 4B, 6B であり、この中でも 6 番は図 2-4b のように、溝状にくぼんだ所の中央にあって、Pu-239+240 濃度はやや高く、1-2 mBq/g 程度である（図 3-5）。旭川 6 等、溝の中に位置する土壌の Pu 濃度が高いのは、周辺の Pu フォールアウトを含む土砂がここに流れ込んでくるためと解釈できる。実際、溝周辺の旭川 10, 11, 14（熊笹でおおわれた平坦な地域）の土壌では、図 3-5 に示すとおり、高い Pu 濃度を測定している（1.4-7.4 mBq/g）。しかし、なぜ旭川 4B, 6B で、Pu がフミン酸と結合している割合が低いのかは、不明である。

このように、旭川土壌のフミン酸は場所にもよるが、Pu との高い錯形成能を有しているようである。U, Th, Fe, Cu 等の重金属と旭川土壌のフミン酸の錯形成能が高いことからいっても、本土壌中の Pu の化学的特性とともに、この土壌中のフミン酸の性質が、Pu の有機物への固定に寄与していると言えよう。

また、この旭川土壌から抽出したフミン酸中の Pu については、予備灰化によりフミン酸中の炭素分を燃焼させた上で、酸分解に供したにもかかわらず、収率トレーサの回収率が、西山土から抽出したフミン酸に比べて著しく低下する現象が起きた。この原因としては、予備灰化後にも、僅かに試料中に残留した旭川土壌のフミン酸の骨格の一部が、溶液中の Pu と錯形成して、イオン交換分離等、化学分離過程において妨害を行っているためと考えられ、現在、そのメカニズムと収率改善方法について検討中である。

今回の調査から、西山土壌、旭川土壌の双方において、場所により変動はあるものの、最高 20% に及ぶ Pu がフミン酸と結合した形態で存在していることが明らかになった。今後は、soil-b（褐色森林土）のフミン酸のように、もともと重金属との錯体形成能力の低いと考えられる土壌において、同様な調査を行う必要がある。

（４） 天王河底土と岩生藻類間での Pu の分配状況

表 3-8 に示した通り、吉井川の天王地区川底の岩生藻類中の Pu 濃度は、その周辺の堆積物（細粒面分）の濃度よりはるかに低く、堆積物（バルク）中の Pu 濃度の高々半分程度である。この川に流入してくる Pu の化学形態等は現時点では、明確ではないが、たとえば生物中または生物の細胞壁・膜上に堆積物よりも高濃度で Pu が濃縮されるようなことは、ここでは発生していないことがわかる。さらに、このことを、土壌より抽出されたフミン酸において、土壌本体より高い Pu の濃度がしばしば見いだされるということと対比するならば、フミン酸への Pu の結合の特異性がより明確になったと言える。

4. おわりに

4-1. 本研究の結論

自然界における土壤有機物と放射能の相互作用について、もっぱらフィールドにおいて採取した土壤から、フミン酸等の有機物画分を抽出精製し、その中に含まれるウラン、トリウム、プルトニウム等、アクチノイド系列の元素を測定することにより、検討した。今回の調査対象は、岡山県上斎原村の天王地区、鳥取県八束村の旭川上流域であり、これらの各地域における土壤中ウラン・プルトニウム等の土壤有機物との結合状況を、京都大学原子炉実験所構内、茨城県那珂郡、長崎市西山地区、琵琶湖における結果と比較した。また、一般の重金属の中でも有機物との錯形成が顕著であるとされる銅についてもあわせて検討し、アクチノイド系列の元素の結果と比較した。

その結果、フミン酸と土壤中ウラン、トリウム、鉄、銅等の無機元素の相互作用は、土壤学的には同じ黒ボク土の分類に属する旭川および天王土壤と soil-d の間でも大きく異なる等、土壤あるいはフミン酸自体の性質に依存して複雑に変動している様相が明らかになった。ウラン・トリウムと結合した形態で存在する画分の割合が最も多いのは、今回比較した土壤の内では天王・旭川土壤であった。

特に Pu については西山土壤、旭川土壤の双方において、場所により変動はあるものの、最高 20% に及ぶ Pu がフミン酸と結合した形態で存在していることが明らかになった。

また、フミン酸との結合割合が 数% 以上のオーダーである元素は、少なくとも土壤生成過程の時間オーダー（100-1000 年程度）の範囲では、土壤中においてよく保持され、有機物の多い土壤層位（土壤表層部）における濃度ピークという形で、土壤断面において特徴ある長期の集積（移動）傾向を示す可能性が明らかになった。このような元素として銅以外に、天王土のウラン・トリウム（プルトニウムについては未調査）、旭川の土壤中のウラン・トリウム・プルトニウム、西山土中のプルトニウム等が考えられる。

吉井川の天王地区川底の岩生藻類中の Pu 濃度は、その周辺の堆積物（細粒画分）の濃度より低く、たとえば生物中または生物の細胞壁・膜上に堆積物よりも高濃度でプルトニウムが濃縮されるようなことは、ここでは発生していないことがわかった。このことは、フミン酸において、土壤本体より高いプルトニウムの濃度がしばしば見いだされるということと対照的であり、フミン酸への Pu の結合の特異性がより明確になった。

4-2 今後の方向

フミン酸と重金属・放射性同位元素との結合特性を把握するためには、今後更なる調査を要することはいうまでもなく、同じ地点においても、調査を繰り返すことが必要である。特に Pu について、今回、限られた地点でしか調査が行えなかったが、今後は、soil-b（褐色森林土）のフミン酸のように、もともと重金属との錯体形成能力の低いと考えられる土壤において、同様な調査を行う必要がある。

さらに、様々な土壤から抽出したフミン酸へのプルトニウム・ウラン・トリウムの結合

を室内実験により追跡し、自然条件下で観察される傾向とどのように異なるか、検討する必要がある。

また、今回、岡山県吉井川の岩生藻類と堆積物について Pu の分配状況の調査を行ったが、さらに他の河川、他の生物要素について、同様な調査を繰り返すことも必要と考えられる。

参考文献

- Alberts, J. J. et al., The distributions of $^{239, 240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am and ^{137}Cs among Chemically-defined Components of Sediments, Settling Particulates and Net Plankton of Lake Michigan, *J. Environ. Radioactivity*, 9, 89-103, 1989.
- Choppin, G. R., The Role of Natural Organics in Radionuclide Migration in Natural Aquifer Systems. *Radiochim. Acta*, 58/59, 113-120, 1992.
- Fujikawa, Y., Zheng, J., Cayer, I., Sugahara, Y., Takigami, H. and Kudo, A., Strong Association of Fallout Plutonium with Humic and Fulvic Acid as compared to Uranium and Cs-137 in Nishiyama Soils from Nagasaki, Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1999a (in press).
- Fujikawa, Y., Fukui, M. and Kudo, A., Vertical Distributions of Trace Metals in Natural Soil Horizons from Japan. Part 1 Effect of Soil Types. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999b (in press).
- Fujikawa, Y., Fukui, M. and Kudo, A., Vertical Distributions of Trace Metals in Natural Soil Horizons from Japan Part 2. Effects of Organic Soil Components. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999c (accepted for publication).
- Honeyman, B. D., Colloidal culprits in contamination. *Nature*, v. 397, 23-24, 1999.
- Livens, F. R., Baxter, M. S., Allen, S. E., Association of Plutonium with Soil Organic Matter. *Soil Sci.*, 144, 24-28, 1987.
- Livens, F. R., Singleton, D. L., Plutonium and Americium in Soil Organic Matter. *J. Environ. Radioactivity*, 13, 323-339, 1991.
- Ramsay, J. D. F., The Role of Colloids in the Release of Radionuclides from Nuclear Waste. *Radiochim. Acta*, 44/45, 165-170, 1989.
- Ross, S. M. : 1994, Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils, In: Ross, S. M. (Ed.) *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*, John Wiley & Sons, Chichester, England, pp. 63-152.
- 東京大学農学部農芸化学教室. 実験農芸化学上. 朝倉書店, 1978.